

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-159263
(43)Date of publication of application : 08.12.1981

(51)Int.CI. C09D 5/40

(21)Application number : 55-063576 (71)Applicant : TOYO ALUM KK
(22)Date of filing : 14.05.1980 (72)Inventor : NIIZAKI TORU
KANAMARU TETSUO

(54) METALLIC PIGMENT FOR ELECTROSTATIC COATING AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled pigment having a high electrical insulating property and suitable for facing materials of an automobile, by washing metallic particles with a hydrocarbon solvent, reducing the amount of a grinding aid attached to the surface thereof to a specific value or less, and coating the surfaces thereof with a specific polymer.

CONSTITUTION: Metallic particles, e.g. alumina, prepared by grinding in the presence of a grinding aid are washed with a hydrocarbon solvent, e.g. mineral spirit, to reduce the amount of the grinding aid attached to the surface thereof to 1wt% or less, preferably 0.5wt% or less. The resultant metallic particles are then dispersed in a hydrocarbon solvent heated to 40W120° C and subjected to the addition reaction with n-(trimethoxysilypropyl)ethylenediamine with stirring to form a polymeric film of the diamine on the surfaces of the metallic particles and give the aimed pigment. Preferably, the addition of 0.5W5wt% fatty acid or an aliphatic amine and/or aliphatic fatty acid amide to the pigment satisfies an undersize percentage through a 44μ screen ≥99.9%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭56—159263

⑫ Int. Cl.³
C 09 D 5/40

識別記号 廷内整理番号
7455—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月8日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 静電塗装用金属顔料及びその製造方法
⑮ 特願 昭55—63576
⑯ 出願 昭55(1980)5月14日
⑰ 発明者 新居崎徹
大阪市東住吉区湯里町2丁目11
0番地の1

⑱ 発明者 金丸哲郎
柏原市法善寺4丁目10番43号
⑲ 出願人 東洋アルミニウム株式会社
大阪市東区南久太郎町4丁目25
番地の1
⑳ 代理人 弁理士 宮田広豊 外1名

明細書

1. 発明の名称

静電塗装用金属顔料及びその製造方法

2. 専許請求の範囲

(1) 金属粒子にその重量に対して1重量%以下
の粉碎助剤を附着しており、且つ該金属粒子
表面にロー(トリメトキシシリルプロピル)
エチレンジアミン重合体の被覆を形成してな
る静電塗装用金属顔料。

(2) 前記金属顔料の粒子表面に更に、脂肪酸、
脂肪族アミン及び脂肪族アミドの群から選
ばれた少くとも1種の化合物を、上記金属粒
子に対して0.5～5.0重量%の割合で混合せ
しめてなる静電塗装用金属顔料。

(3) 前記金属粒子が金属アルミニウムからなる
専許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載の金属
顔料。

(4) 前記脂肪酸、脂肪族アミン、及び脂肪族ア
ミド

アミドがそれぞれ炭素数8～18の飽和又は不
飽和の脂肪酸、それらのアミン誘導体である等
の化合物。

(5) 粉碎助剤の存在下で粉碎された金属粒子を該
粉碎助剤の附着量が金属粒子の1重量%以下に
なるまで炭化水素系洗浄液で洗浄し、該金属粒
子を40～120℃に加温された炭化水素系溶
剤中に分散させ、この分散液を攪拌しながらロ
ー(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジ
アミンを添加反応させて金属粒子表面にロー
(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジア
ミン重合体被覆を形成し、余剰の炭化水素系溶
剤を除去することからなる静電塗装用金属顔料
の製造方法。

(6) ロー(トリメトキシシリルプロピル)エチレ
ンジアミン重合体被覆を形成してなる前記金属
顔料に、更に金属粒子に対して0.5～5.0重量
%の脂肪酸、脂肪族アミン及び脂肪族アミド

の群から選ばれた少くとも1種を添加し、混合することからなる静電塗装用金属顔料の製造方法。

(7) 前記金属性粒子が金属アルミニウムからなる特許請求の範囲第(5)項又は第(6)項記載の製造方法。

(8) 前記脂肪酸、脂肪族アミン及び脂肪族酸アミドがそれぞれ炭素数8~18の飽和又は不飽和の脂肪酸、それらのアミン誘導体及びアミド誘導体である特許請求の範囲第(6)項記載の金属顔料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は静電塗装用金属顔料及びその製造方法に関する。

従来、静電塗装に用いられる塗料に金属顔料の如き導電性顔料が含まれる場合には、高電圧の印加により塗料ホース内で個々の顔料粒子が連結して所謂ブリッヂ現象を起し塗装不能になるという問題が生じていた。この対策として、塗装装置金

体の絶縁、塗料への導電性付与剤の添加や、極性溶剤添加による塗料抵抗の低減等がなされているが、これらは設備上又は作業者に対する安全上で問題があり、更には塗料塗膜性能上でも満足し得るものではなかつた。

一方、その対策として金属顔料自体を電気絶縁性皮膜で被覆して静電塗装に使用することが既に提案されており、これに関しては特公昭43-第5803号公報、米国特許第3,389,116号明細書等にも開示されているが、前者による塗装材料は特殊な化学薬品で処理されるために繁雑であるばかりでなく、得られた処理顔料も色相が黒く塗料用として実用に耐えるものでなく、又後者による方法は処理に長時間を要し、処理後の金属顔料は色相的には塗料用としては使用できるものの表面にいわゆるブツを発生せしめる凝聚粒子が多く、特に自動車上塗り用等の品質上の要求の厳しい塗料には適さない。それにもかかわらず、これ

らの技術を静電塗装に適用する必要がある場合には塗料中への金属顔料の配合量を下げて、金属顔料特有の色調を犠牲にして使用せざるを得ないのが実状であつた。

本発明の目的はこれらの問題を解決し、高い電気絶縁性を有し、更に電気絶縁特性にバラツキのない静電塗装用金属顔料とその製造方法を提供するにある。

本発明の他の目的は耐候性安定性が良く、金属顔料含有量の多い塗料にも確実に適用しうる金属顔料とその製造方法を提供するにある。

本発明のさらに他の目的は金属顔料特有の色彩効果を発現しうる静電塗装用金属顔料とその製造方法を提供するにある。

更に本発明のもう1つの目的は従来よりも短時間で金属粒子表面に安定した電気絶縁性皮膜を形成しうる改良された静電塗装用金属顔料の製造方法を提供するにある。

以下本発明を詳しく説明する。

本発明の特徴は金属粒子にその重量に対して1重量%以下の粉碎助剤が附着しており、かつ該金属粒子表面をニー(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン重合体で被覆してなる静電塗装用金属顔料にある。

更に本発明の他の特徴は金属粒子にその重量に対して1重量%以下の粉碎助剤が附着しており、かつ該金属粒子表面をニー(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン重合体で被覆し、さらに該金属顔料に脂肪酸、脂肪族アミン、及び脂肪族酸アミドの群から選ばれる少くとも1種の化合物を金属粒子に対して0.5~5.0重量%の割合で添加、混合してなる静電塗装用金属顔料にある。

本発明に用いられる金属粒子は一般に塗料用、印刷インキ用等に現在広く用いられている便式成形法によつて得られるフレーク状の金属顔料を意味す。この金属粒子はアルミニウムの他に、

ゴールドブロンズ、金、鉄、ステンレススチール、ニッケル、錫、クローム、銅及びビスマス等のフレーク状のもの更にはこれらの金属から得られる合金のフレーク状のものであつてもよい。又金属粒子はアルミニウムフレークがリーフィング又はノンリーフィングのいずれであつても使用することが出来る。

本発明に使用される金属粒子に附着している粉碎助剤は通常ステアリン酸、オレイン酸等の飽和又は不飽和の脂肪酸であつて、これらが金属粒子に対して1重量%以上あると金属粒子表面へのヨー-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンの附着高分子化が阻害され電気絶縁性皮膜の形成がうまく行なわれない。

この附着粉碎助剤が金属粒子に対して1重量%以下になるように、好ましくは0.5重量%以下になると金属粒子を炭化水素系溶剤例えればミネラルスピリットで洗浄する。

からも、又経済上の点からも明らかな有意性は認められなかつた。好ましい加温の温度範囲は60°~90°Cである。

電気絶縁性皮膜形成に用いられるヨー-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンは $(CH_2O)_3Si(CH_3)_2NH(CH_2)_2NH_2$ なる化学式で示される化合物で、常温では液体であり水又は空気中の湿氣で重合する性質を有する。本発明ではこの金属粒子表面皮膜の形成に例えば米国ダウコーニング社製ダウコーニングZ-6020シラン、トーレ・シリコン樹脂のトーレシリコンSH6020等を使用し得る。このヨー-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンの量は金属粒子に対して通常約1~約5重量%である。この量が約1重量%に達しない時は満足すべき電気絶縁性が得られず又約5重量%を超えるときは電気絶縁性は得られるが、皮膜形成時に凝集しやすくなるため凝集安定性に劣り、又コストも高くなる。

このようにして洗浄された金属粒子は40~120°Cに加温された炭化水素系溶剤例えればミネラルスピリット中に分散されスラリー状にされ、この分散液を攪拌し乍らヨー-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンが添加される。上記炭化水素系溶剤を40~120°Cに加温することによつて金属粒子表面でのヨー-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンの附着高分子化が促進される、反応媒液としての炭化水素系溶剤を加温しない場合は電気絶縁性皮膜を得るためにには9~12時間もの反応時間を要するのに対して、40~120°Cに加温することにより3~5時間の反応時間で電気絶縁性皮膜が形成され得ること、またさらにこの加温によつて所定の電気絶縁性が安定して得られることが判明した。反応温度が40°C以下では上記効果が明確でなく、又120°C以上になると反応は確実に進むが反応媒液の蒸発が激しくなりその扱い合いは作業上の安全性の点

更に本発明は、ヨー-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンの高分子化された電気絶縁性皮膜を形成された金属粒子に金属粒子重量に対して0.5~5重量%の脂肪酸、脂肪族アミン又は脂肪族アミドの少くなくとも1種を単独又は混合して添加する複数をも包含する。

この添加によつて当該金属顔料を例えれば自動車上歯りのメタリック塗料として用いる場合に許容しうる44ミクロンスクリーン通過率99.9%以上を満足じうるようになる。

それに加えて、該金属顔料の経時安定性例えればブツ発生、塗面の色調変化の原因となる顔料粒子相互の耐凝聚安定性も向上する。したがつて、本発明による金属顔料は從来一般的に汎用されている金属顔料と殆んど同程度の性能をもつ静電塗装用顔料として用いることが出来るようになる。なお脂肪酸、脂肪族アミン又は脂肪族アミドの添加量が0.5重量%に達しないときは上記効果が認められ

す。又5重量%を越えると逆に被塗装物に対する密着性等の塗膜性能が損われるようになる。

本発明で使用し得る脂肪酸、脂肪族アミン、又は脂肪族アミドは炭素数8～18の飽和又は不飽和の脂肪酸、それらのアミン誘導体又はアミド誘導体であつて、こゝでいう脂肪酸とは例えばオレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、カブリン酸、カブリル酸、カブロン酸、リノール酸、リノレン酸、等を例示し得る。

本発明による静電塗装用金属顔料を使用すれば品質上安定した性能の塗装が得られ、通常の静電塗装用は勿論、自動車用上塗りメタリック塗装の如き金属顔料特有の色調を必要とする用途にも好適である。又耐候性安定性も優れているために一般用金属顔料と殆んど同程度の性能をもつ静電塗装用顔料として用いることが出来、広汎な用途に適用することが出来る。

が可能になる；等の極めて有用な改善が達成されたものである。

次に実施例によつて本発明を現体的に説明する。主にアルミニウムフレーク顔料について記載するけれども本発明がこれに限られるものではない。

実施例 1

ノン・リーフィング型アルミニウムベースト（東洋アルミ㈱製ノン・リーフィング型アルミニウムベースト・1700Nのケーキ）約2000gについて、新しいミネラルスピリットで洗練を繰返し、オレイン酸附着分がアルミニウム分に対して0.3重量%のアルミニウム分80重量%のアルミニウムベースト（ケーキ）を得た。これをアルミニウム分400gづつに分割しこれらの試料にオレイン酸を添加して第1表に示すオレイン酸附着量の試料を調整した。これら5種の試料それぞれについて次の操作を行つた。

試料400gを70℃に加温したミネラルスピリ

ト表面の粉粹助剤の附着量を1.0%以下とすることによって確実にn-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンの金属粒子への附着高分子化がなされ安定した電気絶縁性皮膜形成が保証される；又金属粒子表面上へのn-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンの高分子皮膜形成反応を40～120℃で行うことにより、その反応時間を常温での必要反応時間の十分以下に短縮しうると同時に、所要の性能を有する金属顔料の生成を確実なものとなし得る；更に前記電気絶縁性皮膜を形成した金属粒子に脂肪酸又はこれらのアミン又はアミド誘導体の1種又はそれらの混合物を金属粒子に対して0.5～5重量%の割合で添加、混合することにより、自動車上塗り用メタリック塗料にも適用しうる粒度の金属顔料を生成せしめうると同時に、経時安定性の改善がなされて該金属顔料を塗料中に多量に含有せしめること

ト2.400mlに分散させ、この分散液を攪拌し乍らn-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン(トーレ・シリコーン㈱製トーレシリコンSH6020)16gを滴下し攪拌を続けるながら3時間反応させた。反応終了後の分散液から余分のミネラルスピリットを除去した後、アルミニウム分に対して1重量%のオレイン酸を加え、不揮発分60%の処理されたアルミニウムフレーク顔料を得た。第1表にこれら試料の耐電気絶縁性を示す。

表 1 表

試料番号	脂肪性溶剤溶分量 [*] 重量%	耐電気絶縁性
1-1	0.3 "	△
1-2	0.6 "	(○)
1-3	1.1 "	△
1-4	1.8 "	×
1-5	2.3 "	×

* 評定方法はJISK-5910-5.7による。

耐電気絶縁性の評価は該金具塗料7部/該金具塗料含有塗料100部の割合で各試料を塗料に混含し、それぞれを $1\text{cm} \times 15\text{cm length}$ のガラス管内に導入し、一方の電極に高电压発生装置から-60KVの電圧を印加し、又他方を接地しその間の電圧泄漏の挙動から判定した。ここで○印は-60KVの高电压を印加しても該塗料中に電流が流れず、極めて優れた耐電気絶縁性を示したものである。△印は-30KVの印加電圧以下に低下させなければ塗料内に電流が流れてしまうものであり、又×印は-10KV以下に電圧を低下させなければ塗料内に電流が流れてしまうものである。

尚試験塗料の組成は熱硬化型アクリル樹脂アクリリック47-712(日本ライヒホールド樹脂)とスーパーべッカミンJ-820(日本ライヒホールド樹脂)の480対100の混合ワニスにエーブタノールを加え、塗料抵抗0.5MΩ(塗料抵抗計ランズバーグ樹脂234型で測定)、粘度1

実施例2

ノン・リーフィング型アルミニウムペースト(東洋アルミ樹脂ノン・リーフィング型アルミニウムペースト1830YL)2.5kg ミネラルスピリット15mlに分散させ、その分散液を搅拌し乍ら、n-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン(トーレシリコンSH6020)100gを滴下し、滴下後搅拌を続けながら3時間反応させた。このときの反応温度の得られるアルミニウム塗料の性能に対する影響を試験するため、上記と同一の条件で反応温度を30~120℃まで変えて6種の試験を行つた。これらの試験に用いた出発材料の脂肪性溶剤溶分はすべて0.6質量%であつた。第2表に試験結果を示す。

(以下余白)

特許昭56-159263(5)

分20秒(20℃)に過盛したものである。実施例2及び3に於ても同じものを使用した。

亦、この高分子化n-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンの電気絶縁皮膜処理を行つたものは20部/該塗料含有塗料100部の割合でAlを含有する塗料でも実際にターボグリープ型ミニペル耐電壓機(日本ランズバーグ樹脂)での塗装テストでは印加電圧-110KVの高电压下でも何ら電気絶縁皮膜が破壊されることなく塗装しうることが確認された。

又、電気絶縁性皮膜処理を施さないアルミニウムフレーク顔料は、前記の電気絶縁性試験法による電気絶縁性は-10KV以下であり、実際のミニペル型耐電壓機の塗装テストでは電源回路が自動的に遮断され全く塗装できなかつた。

(以下余白)

第2表

試料番号	反応媒液温度	耐電気絶縁性	吸収安定性
2-1	30℃	△	×
2-2	45	○	△
2-3	60	○	○
2-4	75	○	○
2-5	90	○	○
2-6	105	○	○

耐電気絶縁性は実施例1の場合と同じ方法で判定した。又○印と△印の表示内容も実施例1の場合と同一である。

吸収安定性の評価は各試料を50℃の密閉気中に2週間静置し、スクリーン通過率試験(JIS K5910-5.9による)を行ない、44μ通過率99.99%以上のものを○印、99.98~99.9%のものを△印、又99.8%以下のものを×と判定した。

実施例3

実施例2に於ける試料番号2-4の試料に各々

の安定化用添加剤を加え、添加剤の効果を試験した。その結果を第3表に示す。

第 3 表

試料番号	添加剤名	量	耐電気絶縁性	吸収安定性	塗膜密着性
3-1	ステアリン酸	0.8	○	△	100/100
3-2	/	1.6	○	○	100/100
3-3	オレイン酸	0.3	○	×	100/100
3-4	/	0.8	○	△	100/100
3-5	/	1.5	○	○	100/100
3-6	/	2.1	○	○	95/100
3-7	/	2.5	○	○	90/100
3-8	カプロン酸	0.5	○	△	100/100
3-9	/	1.5	○	○	100/100
3-10	/	2.1	○	○	98/100
3-11	ステアリルアミン	0.8	○	△	100/100
3-12	/	1.3	○	○	100/100
3-13	/	2.3	○	○	80/100
3-14	ラウリルアミン	0.3	○	×	100/100
3-15	/	0.9	○	△	100/100
3-16	/	1.7	○	○	100/100
3-17	/	2.3	○	○	92/100
3-18	ジラウリルアミン	0.5	○	△	100/100
3-19	/	0.9	○	△	100/100
3-20	/	1.6	○	○	100/100
3-21	/	2.4	○	○	94/100
3-22	/	3.0	○	○	89/100
3-23	オレイン酸アミド	0.5	○	△	100/100
3-24	/	1.3	○	○	100/100
3-25	/	2.2	○	○	95/100
比較例			○	×	100/100

耐電気絶縁性試験及び吸収安定性試験はそれぞれ実施例1及び2と同様に行つた。又表示記号の内容も実施例1及び2と同じである。

塗膜密着性の試験はJIS-5400に準じて行ない1m/m間隔のます目の剥離の個数を数えた。剥離が全くないものは100/100、8個剥離のあるものは92/100、等として表示した。

比較例は、実施例2における試料番号2~4の試料そのものであり、吸収安定化用添加剤を加えていないものである。